

PAT-NO: JP401267965A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01267965 A

TITLE: SEALED LEAD-ACID BATTERY

PUBN-DATE: October 25, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NITTA, EIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP63096364

APPL-DATE: April 19, 1988

INT-CL (IPC): H01M010/06, H01M004/68 , H01M010/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the recovery charging characteristic and provide a trait to sustain with overdischarge and being left as it is for a long time, by adding quarternary ammonium ions.

CONSTITUTION: With co-existence of quarternary ammonium having common ion as

SO, a weak electrolytic PbSO_4 reduces its electric dissociativeness, and the concentration of Pb^{2+} is suppressed. That is, the electric dissociativeness (concentration of Pb^{2+}) of PbSO_4 is invertedly proportional to the concentration of the quaternary ammonium ions added. Accordingly admission of charging is improved by adding tetraethyl-ammonium ions or tetramethyl-ammonium ions as quaternary

ammonium

ion to the electrolyte. Even under long-term left condition and charge condition, existence of the quarternary ammonium ion has good effect.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-267965

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)10月25日

H 01 M 10/06
4/68
10/087239-5H
A-6821-5H
7239-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 密閉形鉛蓄電池

⑦ 特 願 昭63-96364

⑦ 出 願 昭63(1988)4月19日

⑧ 発 明 者 新 田 英 次 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑨ 出 願 人 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

密閉形鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

1. 鉛-カルシウム-錫合金または鉛-カルシウム-錫-アルミニウム合金を正極格子に用いると共に、電解液に第4アンモニウムイオンを含む密閉形鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は密閉形鉛蓄電池の改良に関するものである。

従来の技術とその課題

密閉形鉛蓄電池は電解液が外部に漏れないのでポータブル電子機器の小型電源として広く普及している。近年密閉形鉛蓄電池は小形軽量化や高性能化が進み、限られたスペース内により多くの活物質を入れる必要に迫られて、1セル当たりの活物質量に対する硫酸量の割合が小さくなってきている。したがって過放電または長期放置による自

己放電などの原因により電解液比重の著しい低下を生じる。電解液中の硫酸濃度(比重)が低下すると、極板中に生成した硫酸鉛は次の表に見るごとく、硫酸濃度の低下と共に溶解度が大きくなり、特に硫酸が著しく少ない領域では激増する。

硫酸濃度 (wt%)	硫酸鉛の溶解度 (mg/g)
0	45.2
0.5	4.60
1	4.91
5	6.15
10	6.68
20	5.18
25	3.76
30	2.75
35	2.02
40	1.52

その後の周囲温度の変化や充電などのために硫酸鉛の比較的大きな結晶や鉛の針状結晶が極板表面に析出する。このように充電しても元に戻り難い結晶性硫酸鉛が生成すると、再充電が困難にな

り、電池容量や放電電圧が低下したり、また鉛の針状結晶生成はセパレータを貫通して内部短絡の原因となっていた。

これらの欠点を解消する目的で硫酸ナトリウムや硫酸カリウムなどのアルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムなどの添加による改良が試みられているが、アルカリ金属の場合は、添加量が少ないと効果に乏しく、また多量に添加すると蓄電池の内部抵抗の増加、活物質細孔内への電解液の浸透力の低下、電解液中の水素イオン濃度の減少などにより容量や放電電圧の低下をもたらす欠点があった。また硫酸アンモニウムの添加はアンモニウムイオン (NH_4^+) が酸化を受けやすく、酸化により NO_3^- や NO_2^- を生じ、格子の腐食やシャトル作用により自己放電を促進したり、さらに硫酸アンモニウムは弱塩基性塩のため電離度が小さく Pb^{2+} の生成を抑制する効果に乏しいものであった。

課題を解決するための手段

本発明は電解液に対し溶解度が大きく、かつ電

離度が著しく大きい第4アンモニウムイオンを添加することにより上記欠点を解消した密閉形鉛蓄電池を提供するもので、水酸化第4アンモニウムイオンは電子構造から見て水酸化ナトリウムや水酸化カリウムに相当する塩基性をもっている。

作用

この第4アンモニウムイオンを電解液に添加することによる作用は分析化学で共通イオン効果と呼ばれているもので、その原理を電解液中の Pb^{2+} の濃度について略述する。

いま、 PbSO_4 1モルが単独に溶液中にあると、その電離度を α' とすれば、 PbSO_4 、 Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} のそれぞれはつぎのように分配する。

$$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$1 - \alpha' \quad \alpha' \quad \alpha'$
この反応の平衡定数 K_{pb} は $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{PbSO}_4] = \alpha'^2 / (1 - \alpha')$ で表わされ、 α' の大きさは 1×10^{-4} g/l 程度で、したがって PbSO_4 はほとんど1と見なすことができる。

$$K_{\text{pb}} = \alpha'^2 / (1 - \alpha')$$

$$= \alpha(\alpha + \beta) / (1 - \alpha)$$

$$1 - \alpha' = 1 - \alpha = \beta \div 1 \text{ なので、}$$

$$\alpha'^2 = \alpha^2 + \alpha, \text{ したがって } \alpha' > \alpha$$

すなわち弱電解質の PbSO_4 は SO_4^{2-} という共通イオンを持つ第4アンモニウムが共存するとその電離度が小さくなり、 Pb^{2+} の濃度は小さく抑えられる。

PbSO_4 と第4アンモニウム塩の濃度をそれぞれ C_{pb} 、 C_{ta} とすれば、

$$\text{Pb}^{2+} \text{ の濃度 } [\text{Pb}^{2+}] = \alpha C_{\text{pb}}, \text{ SO}_4^{2-} \text{ イオン濃度 } [\text{SO}_4^{2-}] = \alpha C_{\text{pb}} + \beta C_{\text{ta}}, \text{ PbSO}_4 \text{ 濃度 } [\text{PbSO}_4] = (1 - \alpha) C_{\text{pb}}$$

$$K_{\text{pb}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{PbSO}_4] = \alpha C_{\text{pb}}(\alpha C_{\text{pb}} + \beta C_{\text{ta}}) / (1 - \alpha) C_{\text{pb}}$$

$$1 - \alpha \div 1, \beta \div 1 \text{ と考えられるから、}$$

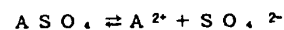
$$K_{\text{pb}} = \alpha^2 C_{\text{pb}} + \alpha C_{\text{ta}}$$

$$\text{極端な場合として } C_{\text{pb}} = C_{\text{ta}} = C \text{ とすれば、}$$

$$K_{\text{pb}} = \alpha(\alpha + 1)C$$

$$\alpha + 1 \div 1 \text{ とすれば、 } \alpha = K_{\text{pb}} / C$$

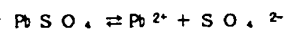
第4アンモニウム（ここでは記号Aで表わす）の硫酸塩1モルが単独に溶液1 l 中にあるときの電離度を β' とすると



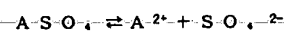
$$1 - \beta' \quad \beta' \quad \beta'$$

硫酸第4アンモニウムは強電解質なので、電離度 β' は大きくほぼ1と見なすことができる。

次に硫酸鉛と硫酸第4アンモニウムが同一溶液に混在している場合を考えると、それらの電離度をそれぞれ α 、 β とすれば各成分の配分は次のようになる。



$$1 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$$



$$1 - \beta \quad \beta \quad \beta$$

第4アンモニウムイオンは他のどんなイオンの影響も受けないので充分電離すると考えられ、

$$\beta' \div \beta \text{ と見なすことができる。}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \alpha, [\text{SO}_4^{2-}] = \alpha + \beta,$$

$$\text{PbSO}_4 = 1 - \alpha$$

すなわち $PbSO_4$ の電離度(Pb^{2+} の濃度)は添加する第4アンモニウムイオンの濃度に反比例することがわかる。

実施例

本発明ははじめに記した鉛電池の欠点を改良するものであり、以下本発明に至った実験の結果を説明する。

第1表に示すごとく電解液に各種添加物を加え5Ahの電池を供試し、次の実験を行った。

実験1

20HR電流にて端子間電圧が0Vになるまで放電し、引き続き端子間を短絡して150時間放置し、そののち2.25V/セルの定電圧で充電を行い、その30分目の電流と5時間目充電電流値を調べる。

実験2

定電流で完全に充電した後、20HR電流にて端子間電圧が0Vになるまで放置し、引き続き端子間を短絡して40℃にて6ヶ月間および12ヶ月間の保存を行い、10HR電流にて定格容量の200%の充電を行い容量の回復率を調べる。結果を第1表に示す。

また、本発明は第4アンモニウム塩単独の添加に限らず磷酸や硼酸などを併用することは何等差支えない。

発明の効果

テトラメチルアンモニウムイオンあるいはテトラエチルアンモニウムイオンを電解液に添加することにより電解液の低比重領域での Pb^{2+} の溶解量を低く抑えて、結晶成長を妨げ、しかも第4アンモニウムイオンの存在により、電解液の電導度を大きく低下させることがないため回復充電特性が改良されると共に、セパレータ貫通ショートもなくなり、過放電や長期放置に耐える電池を提供することができ、その工業的価値は大である。

出願人 日本電池株式会社

す。

第1表

NO.	電解液への添加物		充電電流(mA)		容量回復率(%)	
	名称	量 g/L	30 分目	5時 間目	6ヶ 月目	12ヶ 月目
1	—	0	320	280	63	40
2	Na_2SO_4	8	480	466	93	89
3	K_2SO_4	8	460	433	90	83
4	$(NH_4)_2SO_4$	8	400	370	88	75
5	$[N(CH_3)_4]_2SO_4$	2	528	493	100	98
6	$[N(C_2H_5)_4]_2SO_4$	2	523	496	100	97

実験1の結果から、実験方法に示すとき放置条件及び充電条件では、第4アンモニウムイオンであるテトラメチルアンモニウムイオンやテトラエチルアンモニウムイオンを電解液に添加すれば充電受け入れは従来のものに比べ改善され、しかも添加量が少なくても同様の作用を有することがわかる。実験2の結果から、実験方法に示すように長期放置条件及び充電条件においては第4アンモニウムイオンの存在が有効であることがわかる。また、これらを添加したセルはいずれも放置後の充電で内部短絡を生じるものは見られなかった。